

R1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-080222

(43)Date of publication of application : 19.03.2002

(51)Int.Cl.

C01G 3/00
B01J 27/04
B01J 27/057
B01J 35/02
G02F 1/1343
G02F 1/355
H01L 21/285
H01L 29/43
H01L 31/04
H01L 31/10
H01L 33/00
H05B 33/14
H05B 33/28

(21)Application number : 2001-070637

(71)Applicant : RIKOGAKU SHINKOKAI

(22)Date of filing : 13.03.2001

(72)Inventor : HOSONO HIDEO
UEDA KAZUSHIGE

(30)Priority

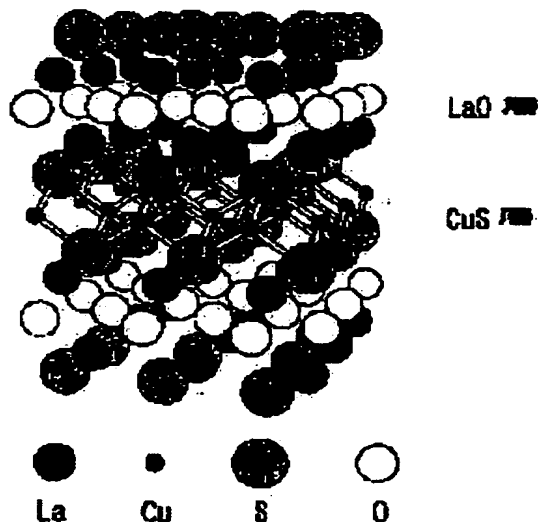
Priority number : 2000183381 Priority date : 19.06.2000 Priority country : JP

54) SEMICONDUCTOR, AND TRANSPARENT ELECTRODE, ILLUMINANT, FLUORESCENT MATERIAL, TRANSPARENT SEMICONDUCTOR DEVICE, PHOTOCATALYST AND NON-LINEAR OPTIC MATERIAL ALL UTILIZING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new transparent p-type electro-conducting semiconductor.

SOLUTION: This semiconductor comprises $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CuOS}$, wherein A represents one or more elements selected from the group consisting of Mg, Ca, Sr and Ba, and x is in the range of 0 to 0.1, and the semiconductor has p-type electric conductivity together with transparency, radiation, photocatalytic activity and the like. Another semiconductor of the present invention comprises $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CuOS}_{1-y}\text{Se}_y$, wherein A represents one or more elements selected from the group consisting of Mg, Ca, Sr, Ba, Zr and Hf, x is in the range of 0 to 0.1 and y is in the range of 0 to 1, and the semiconductor has p-type electric conductivity together with transparency, radiation, photocatalytic activity, non-linear



BEST AVAILABLE COPY

optical characteristic and the like.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-80222

(P2002-80222A)

(43) 公開日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マコ-ト* (参考)

C 0 1 G 3/00

C 0 1 G 3/00

B 0 1 J 27/04

B 0 1 J 27/04

M

27/057

27/057

M

35/02

35/02

J

G 0 2 F 1/1343

G 0 2 F 1/1343

審査請求 未請求 請求項の数44 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-70637(P2001-70637)

(71) 出願人 899000013

(22) 出願日 平成13年3月13日 (2001.3.13)

財団法人 理工学振興会

東京都目黒区大岡山2-12-1

(31) 優先権主張番号 特願2000-183381(P2000-183381)

(72) 発明者 細野 秀雄

(32) 優先日 平成12年6月19日 (2000.6.19)

神奈川県横浜市緑区長津田町4259 東京工

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

業大学内

特許法第30条第1項適用申請有り 2000年3月21日~23
日 社団法人日本セラミックス協会主催の「日本セラミ
ックス協会2000年年会」において文書をもって発表

(72) 発明者 植田 和茂

神奈川県横浜市緑区長津田町4259 東京工

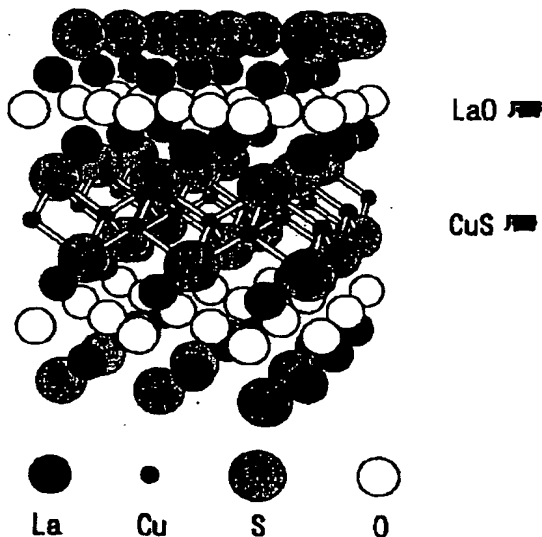
業大学内

(74) 代理人 100080883

弁理士 松隈 秀盛

(54) 【発明の名称】 半導体、並びに、これを用いる透明電極、発光体、蛍光体、透明半導体デバイス、光触媒、および非線形光学材料

(57) 【要約】

【課題】 新規な透明 p 型伝導性半導体の提案・提供を
目的としている。【解決手段】 本発明の半導体は、 $La_{1-x}A_xCuOS$ からなる。ただし、AはMg、Ca、Sr、およびBaからなる群から選択される1種以上の元素である。xは0~0.1の範囲にある。この半導体は、p型電気伝導性を有する。また、透明性、発光性、光触媒活性などを有する。また、本発明の半導体は、 $La_{1-x}A_xCuOS_{1-y}Se_y$ からなる。ただし、AはMg、Ca、Sr、Ba、Zr、およびHfからなる群から選択される1種類以上の元素である。xは0~0.1、yは0~1の範囲にある。この半導体は、p型電気伝導性を有する。また、透明性、発光性、光触媒活性、非線形光学特性などを有する。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $La_{1-x}A_xCuOS$ からなる半導体。ただし、AはMg、Ca、Sr、およびBaからなる群から選択される1種以上の元素である。xは0～0.1の範囲にある。

【請求項2】 p型電気伝導性を有する請求項1記載の半導体。

【請求項3】 透明性を有する請求項1記載の半導体。

【請求項4】 発光性を有する請求項1記載の半導体。

【請求項5】 光触媒活性を有する請求項1記載の半導体。 10

【請求項6】 請求項1記載の半導体からなる透明電極。

【請求項7】 請求項1記載の半導体からなる、液晶パネルディスプレイ用の透明電極。

【請求項8】 請求項1記載の半導体からなる、無機・有機EL材料への正孔注入用の透明電極。

【請求項9】 請求項1記載の半導体からなる発光体。

【請求項10】 請求項1記載の半導体からなる、フォトルミネッセンス、エレクトロルミネッセンス、および 20 カソードルミネッセンス材料用の発光体。

【請求項11】 請求項1記載の半導体を含有する蛍光体。

【請求項12】 請求項1記載の半導体に発光中心物質を添加した蛍光体。

【請求項13】 請求項1記載の半導体と透明n型半導体を組み合わせた透明半導体素子からなる透明半導体デバイス。

【請求項14】 請求項1記載の半導体と透明n型半導体を組み合わせた透明ダイオードからなる透明半導体デ 30 バイス。

【請求項15】 請求項1記載の半導体と透明n型半導体を組み合わせた透明トランジスタからなる透明半導体デバイス。

【請求項16】 請求項1記載の半導体と透明n型半導体を組み合わせた発光ダイオードからなる透明半導体デバイス。

【請求項17】 請求項1記載の半導体と透明n型半導体を組み合わせた光検出素子からなる透明半導体デバイス。

【請求項18】 請求項1記載の半導体と透明n型半導体を組み合わせた透明太陽電池からなる透明半導体デバイス。

【請求項19】 請求項1記載の半導体と透明n型半導体を組み合わせた透明太陽電池であって、他の太陽電池の上に重ねられる透明半導体デバイス。

【請求項20】 請求項1記載の半導体からなる光触媒。

【請求項21】 請求項1記載の半導体からなる、対象分子と接触すると反応を促進する光触媒。 50

【請求項22】 $La_{1-x}A_xCuOS_{1-y}Se_y$ からなる半導体。ただし、AはMg、Ca、Sr、Ba、Zr、およびHfからなる群から選択される1種類以上の元素である。xは0～0.1、yは0～1の範囲にある。

【請求項23】 p型伝導性を有する請求項22記載の半導体。

【請求項24】 透明性を有する請求項22記載の半導体。

【請求項25】 発光性を有する請求項22記載の半導体。

【請求項26】 光触媒活性を有する請求項22記載の半導体。

【請求項27】 非線形光学特性を有する請求項22記載の半導体。

【請求項28】 請求項22記載の半導体からなる透明電極。

【請求項29】 請求項22記載の半導体からなる、液晶パネルディスプレイ用の透明電極。

【請求項30】 請求項22記載の半導体からなる、無機・有機EL材料への正孔注入用の透明電極。

【請求項31】 請求項22記載の半導体からなる発光体。

【請求項32】 請求項22記載の半導体からなる、フォトルミネッセンス、エレクトロルミネッセンス、及びカソードルミネッセンス材料用の発光体。

【請求項33】 請求項22記載の半導体を含有する蛍光体。

【請求項34】 請求項22記載の半導体に発光中心物質を添加した蛍光体。

【請求項35】 請求項22記載の半導体と透明n型半導体を組み合わせた透明半導体素子からなる透明半導体デバイス。

【請求項36】 請求項22記載の半導体と透明n型半導体を組み合わせた透明ダイオードからなる透明半導体デバイス。

【請求項37】 請求項22記載の半導体と透明n型半導体を組み合わせた透明トランジスタからなる透明半導体デバイス。

40 【請求項38】 請求項22記載の半導体と透明n型半導体を組み合わせた発光ダイオードからなる透明半導体デバイス。

【請求項39】 請求項22記載の半導体と透明n型半導体を組み合わせた光検出素子からなる透明半導体デバイス。

【請求項40】 請求項22記載の半導体と透明n型半導体を組み合わせた透明太陽電池からなる透明半導体デバイス。

50 【請求項41】 請求項22記載の半導体と透明n型半導体を組み合わせた透明太陽電池であって、他の太陽電池

の上に重ねられる透明半導体デバイス。

【請求項42】請求項22記載の半導体からなる光触媒。

【請求項43】請求項22記載の半導体からなる、対象分子と接触すると反応を促進する光触媒。

【請求項44】請求項22記載の半導体を含む非線形光学材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、透明p型電気伝導性半導体に関するものである。詳しくは、透明電極、発光体、蛍光体、透明半導体デバイス、光触媒、および非線形光学材料などとして、広い応用展開が可能な新規透明p型電気伝導性半導体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来の典型的な半導体(IV、III-V、II-VI族半導体)の多くは、エネルギーギャップが小さいため可視・紫外光を透過せず、半導体デバイスを作製しても、可視光を利用する応用ができなかった。

【0003】一方、透明伝導性酸化物をはじめとするエネルギーギャップの大きい物質は可視・紫外光を透過するが、多くの物質はn型伝導性のみを示す物質に限られていた。したがって透明伝導性材料に対し、pn接合を基礎とする半導体デバイスの応用ができず、透明p型半導体の発見が強く望まれていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】近年、透明伝導性酸化物が発見されたがその数は僅かなものであり、電気伝導率・ホール移動度の低さや添加物による伝導性制御の困難さなど多くの改善点を抱えている。したがって、透明半導体デバイスの応用を広げるためにも、さらなる透明p型半導体の発見が強く望まれている。

【0005】これらの状況下において、既存材料の改善のみでなく、新規材料の探索が精力的に進められている。本発明はこの事情に鑑みてなされたものであり、従来の典型的な半導体でもなく酸化物でもない全く新規な透明p型伝導性半導体の提案・提供を目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の半導体は、 $La_{1-x}A_xCuOS$ からなる。ただし、AはMg、Ca、Sr、およびBaからなる群から選択される1種以上の元素である。xは0~0.1の範囲にある。ここで、上述の半導体はp型電気伝導性を有する。また、上述の半導体は透明性を有する。また、上述の半導体は発光性を有する。また、上述の半導体は光触媒活性を有する。

【0007】本発明の透明電極は、上述の半導体からなる。また、本発明の透明電極は、上述の半導体からなる、液晶パネルディスプレイ用の透明電極である。また、本発明の透明電極は、上述の半導体からなる、無機・有機EL材料への正孔注入用の透明電極である。

【0008】本発明の発光体は、上述の半導体からなる。また、本発明の発光体は、上述の半導体からなる、フォトルミネッセンス、エレクトロルミネッセンス、およびカソードルミネッセンス材料用の発光体である。

【0009】本発明の蛍光体は、上述の半導体を含有するものである。また、本発明の蛍光体は、上述の半導体に発光中心物質を添加したものである。

【0010】本発明の透明半導体デバイスは、上述の半導体と透明n型半導体を組み合わせた透明半導体素子からなるものである。また、本発明の透明半導体デバイスは、上述の半導体と透明n型半導体を組み合わせた透明ダイオードからなるものである。また、本発明の透明半導体デバイスは、上述の半導体と透明n型半導体を組み合わせた透明トランジスタからなるものである。また、本発明の透明半導体デバイスは、上述の半導体と透明n型半導体を組み合わせた発光ダイオードからなるものである。また、本発明の透明半導体デバイスは、上述の半導体と透明n型半導体を組み合わせた光検出素子からなるものである。また、本発明の透明半導体デバイスは、上述の半導体と透明n型半導体を組み合わせた透明太陽電池からなるものである。また、本発明の透明半導体デバイスは、上述の半導体と透明n型半導体を組み合わせた透明太陽電池であって、他の太陽電池の上に重ねられるものである。

【0011】本発明の光触媒は、上述の半導体からなるものである。また、本発明の光触媒は、上述の半導体からなる、対象分子と接触すると反応を促進する光触媒である。

【0012】本発明の半導体は、 $La_{1-x}A_xCuOS$ 、 Se_y からなる。ただし、AはMg、Ca、Sr、Ba、Zr、およびHfからなる群から選択される1種類以上の元素である。xは0~0.1、yは0~1の範囲にある。ここで、上述の半導体はp型電気伝導性を有する。また、上述の半導体は透明性を有する。また、上述の半導体は発光性を有する。また、上述の半導体は光触媒活性を有する。また、上述の半導体は非線形光学特性を有する。

【0013】本発明の透明電極は、上述の半導体からなる。また、本発明の透明電極は、上述の半導体からなる、液晶パネルディスプレイ用の透明電極である。また、本発明の透明電極は、上述の半導体からなる、無機・有機EL材料への正孔注入用の透明電極である。

【0014】本発明の発光体は、上述の半導体からなる。また、本発明の発光体は、上述の半導体からなる、フォトルミネッセンス、エレクトロルミネッセンス、およびカソードルミネッセンス材料用の発光体である。

【0015】本発明の蛍光体は、上述の半導体を含有するものである。また、本発明の蛍光体は、上述の半導体に発光中心物質を添加したものである。

【0016】本発明の透明半導体デバイスは、上述の半

導体と透明n型半導体を組み合わせた透明半導体素子からなるものである。また、本発明の透明半導体デバイスは、上述の半導体と透明n型半導体を組み合わせた透明ダイオードからなるものである。また、本発明の透明半導体デバイスは、上述の半導体と透明n型半導体を組み合わせた透明トランジスタからなるものである。また、本発明の透明半導体デバイスは、上述の半導体と透明n型半導体を組み合わせた発光ダイオードからなるものである。また、本発明の透明半導体デバイスは、上述の半導体と透明n型半導体を組み合わせた光検出素子からなるものである。また、本発明の透明半導体デバイスは、上述の半導体と透明n型半導体を組み合わせた透明太陽電池からなるものである。また、本発明の透明半導体デバイスは、上述の半導体と透明n型半導体を組み合わせた透明電池であって、他の太陽電池の上に重ねられるものである。

【0017】本発明の光触媒は、上述の半導体からなるものである。また、本発明の光触媒は、上述の半導体からなる、対象分子と接触すると反応を促進する光触媒である。

【0018】本発明の非線形光学材料は、上述の半導体の薄膜もしくはその微粒子をガラスなどの母体中に分散した材料であって、吸収端付近に現れるエキシトンを利用した非線形光学材料である。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。最初に、半導体、並びに、これを用いる透明電極、発光体、蛍光体、透明半導体デバイス、および光触媒に係る発明の実施の形態について説明する。

【0020】上記の課題を解決する材料として、組成式 LaCuOS で示されるオキシ硫化物を新規透明p型電気伝導性半導体として提案する。本物質は既にp型電気伝導性を示すことが知られているが、その光学的特性については全く知られていない。電子構造を実験的・理論的に解析した結果、可視光に対して透明であるだけでなく、電子と正孔の再結合による発光を示し、透明p型半導体として提供可能であることが判明した。また、本物質は、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba などの添加により電気伝導性が向上し、電気伝導性制御可能である。

【0021】透明性を有しかつ化学的な安定性に優れている材料として酸化物があり、そのp型電気伝導性の発現が望まれていたが、酸化物の電子構造上その実現は困難であった。その理由は、p型電気伝導の伝導種である正孔は価電子帯上部を形成する酸素イオン上に局在化し、電気伝導性に寄与しないためである。

【0022】この解決策は正孔が伝導する価電子帯上部を変化させることであり、価電子帯上部を形成する酸素イオン成分に新たな成分を混成させることである。本物質では、構成成分に銅と硫黄元素を含め、価電子帯上部に銅イオンと硫黄イオンの成分が混成し、正孔が非局在

化することでp型電気伝導性を発現している。

【0023】これらの成分の混成において、本物質では、酸素イオンの成分よりもむしろ銅イオンと硫黄イオンの成分が大きく、それらが価電子帯上部を構成していると考えられる。また、図1に示す結晶構造から、銅イオンが硫黄の四面体配位をとる CuS 層状構造をとっており、銅と硫黄の間で強い共有結合が存在し、p型電気伝導性発現に適していることが分かる。

【0024】一方、構成成分に銅と硫黄元素を含めると、エネルギーギャップが小さくなり透明でなくなることが予想される。しかし、本物質は透明であり、透明性を維持している原因は結晶構造中のランタンイオンと酸素イオンからなる LaO 層があるからである。この層では、ランタンイオンと酸素イオンが強いイオン性結合を形成しており、このことが透明性を維持する原因となる。また、この層により銅イオンと硫黄イオンの層が層状に区切られていることも透明性を維持する原因となる。

【0025】このランタンイオンと酸素イオンの層は、透明性の維持に寄与するだけでなく、適切な不純物置換サイトにもなっている。アルカリ土類金属イオンを添加すると電気伝導性を増していることから、ランタンイオンをそれらのイオンが置換して、正孔を生成していると考えられる。

【0026】上記のように、本物質は正孔の非局在化に適切な構成成分を物質中に含むと同時に透明性を維持できる結晶構造をとっている。また、適切な不純物置換サイトも存在し、透明p型電気伝導性半導体として理想的な物質である。

【0027】以上の説明の通り、この発明により新規な透明p型半導体が提供され、電気的な応用だけでなく、光学的、化学的な応用が可能である。これらの応用は、透明p型半導体が提供されてはじめて実現できるものであり、以下のようなさまざまな応用例がある。もちろん、応用例は以下に示したものに限定されるわけではないことはもちろんである。

【0028】透明電極

現在広く使われている液晶パネルディスプレイの透明電極材料の代替にもなり得る。さらに、図2に示すように、p型電気伝導性を利用して、無機・有機EL材料への正孔注入電極材料としての応用ができる。透明であるため、発光した光は電極材料に遮られることなく外部に取り出すことができる。

【0029】発光体・蛍光体

本物質は直接遷移型の半導体であるため、物質中で電子と正孔の再結合による発光効率が低い。フォトルミネッセンスでは、光励起により発光する。エレクトロルミネッセンスでは、電流注入により発光する。電子注入によるカソードルミネッセンスでは、注入された電子と物質中の正孔が結合して発光する。本物質を、図3に示すよ

うに、カソードルミネッセンス材料として用いると、本物質が高濃度の正孔と高い電気伝導性を持ち合わせるため、チャージアップ現象が防げ、安定した発光が得られる。

【0030】また、蛍光体として有名であるMn添加ZnSのように、本物質に遷移金属や希土類金属イオンなどの発光中心を添加すると、光や電子による励起で強く発光し、高効率の発光体として応用可能である。

【0031】透明半導体デバイス

本物質は、透明p型半導体であるため、 In_2O_3 、 SnO_2 、 Sb 、 ZnO 、 Al などの既存の数多くの透明n型半導体と組み合わせ、透明半導体素子として応用可能である。透明ダイオード、透明トランジスタをはじめとする基本的な電気素子として利用されるだけでなく、それらの組み合わせにより透明回路を作製でき、窓ガラスや壁などにおいてそれらの存在に気づかないような形で使用できる。

【0032】透明半導体デバイスの特徴は、従来の半導体デバイスと比較して透明性という特徴を持っている。したがって、図4に示すように、発光ダイオードとして利用すれば紫外・青色発光ダイオードとして応用できる。また光検出素子として用いれば紫外・青色光検出素子として応用できる。

【0033】さらに、紫外線や青色光にตอบสนองし、3Vの高電圧を発生できる透明太陽電池としても利用可能である。これらの応用は、単独素子として用いるだけでなく、透明性の利点を生かして従来の半導体デバイスとの組み合わせでも利用できる。たとえば、太陽電池では、図5に示すように、既存の太陽電池の上部に透明太陽電池を重ねることで二重に発電し、太陽電池の効率を上げることができる。

【0034】光触媒材料

本物質は、光触媒活性を有するため、水だけでなく低級アルコールなどの有機分子の合成・分解反応の触媒として用いることができる。図6に示すように、本物質を粉末や薄膜の形状に作製し、光照射下で対象分子と接触させと反応を促進させることができる。

【0035】なお、本発明は上述の実施の形態に限らず本発明の要旨を逸脱することなくその他種々の構成を採り得ることはもちろんである。

【0036】つぎに、半導体、並びに、これを用いる透明電極、発光体、蛍光体、透明半導体デバイス、光触媒、および非線形光学材料に係る発明の実施の形態について説明する。

【0037】上記の課題を解決する材料として、組成式 $\text{LaCuOS}_{1-x}\text{Se}_x$ で示されるオキシ硫化・セレン化合物を新規透明p型伝導性半導体として提案する。 LaCuOS 、 LaCuOSe は既にp型伝導性を示すことが知られているが、その光学的特性については全く知られていない。また、それらの固溶体 $\text{LaCuOS}_{1-x}\text{S}$

e、については、その存在自体の報告がない。電子構造を実験的・理論的に解析した結果、可視光に対して透明であるだけでなく、電子と正孔の再結合による発光を示し、透明p型半導体として提供可能であることが判明した。また、本物質は、Mg、Ca、Sr、Baなどの添加により電気伝導率が増加し、Zr、Hfなどの添加により電気伝導率が減少するなど、電気伝導性の制御が可能である。

【0038】透明性を有しかつ化学的な安定性に優れている材料として酸化物があり、そのp型伝導性の発現が望まれていたが、酸化物の電子構造上その実現は困難であった。その理由は、p型伝導の伝導種である正孔は価電子帯上部を形成する酸素イオン上に局在化し、伝導性に寄与しないためである。

【0039】この解決策は正孔が伝導する価電子帯上部を変化させることであり、価電子帯上部を形成する酸素イオン成分に新たな成分を混成させることである。本物質では、構成成分に銅と硫黄もしくはセレン元素を含め、価電子帯上部に銅イオンと硫黄もしくはセレンイオンの成分が混成し、正孔が非局在化することでp型伝導性を発現している。

【0040】これらの成分の混成において、本物質では、酸素イオンの成分よりもむしろ銅イオンと硫黄もしくはセレンイオンの成分が大きく、それらが価電子帯上部を構成していると考えられる。また、図12に示す結晶構造から、銅イオンが硫黄もしくはセレンの四面体配位をとる $\text{CuS}_{1-x}\text{Se}_x$ 層状構造をとっており、銅と硫黄もしくはセレンの間で強い共有結合が存在し、p型伝導性発現に適していることが分かる。

【0041】一方、構成成分に銅と硫黄もしくはセレン元素を含めると、エネルギーギャップが小さくなり透明でなくなることが予想される。しかし、本物質は透明であり、透明性を維持している原因は結晶構造中のランタンイオンと酸素イオンからなる LaO 層があるからである。この層では、ランタンイオンと酸素イオンが強いイオン性結合を形成しており、このことが透明性を維持する原因となる。また、この層により銅イオンと硫黄もしくはセレンイオンの層が層状に区切られていることも透明性を維持する原因となる。

【0042】このランタンイオンと酸素イオンの層は、透明性の維持に寄与するだけでなく、適切な不純物置換サイトにもなっている。アルカリ土類金属イオン(Mg、Ca、Sr、Ba)を添加すると伝導性が増していることから、ランタンイオンをそれらのイオンが置換して、正孔を生成していると考えられる。また、Zr、Hfイオンを添加すると伝導性が減少していることから、ランタンイオンをそれらのイオンが置換して、正孔を補償していると考えられる。

【0043】上記のように、本物質は正孔の非局在化に適切な構成成分を物質中に含むと同時に透明性を維持で

きる結晶構造をとっている。また、適切な不純物置換サイトも存在し、透明p型伝導性半導体として理想的な物質である。

【0044】以上の説明のとおり、この発明により新規な透明p型半導体が提供され、電気的な応用だけでなく、光学的、化学的な応用が可能である。これらの応用は、透明p型半導体が提供されてはじめて実現できるものであり、以下のようなさまざまな応用例がある。ただし、応用例は以下に示したものに限定されるわけではないことはもちろんである。

【0045】透明電極

現在広く使われている液晶パネルディスプレイの透明電極材料の代替にもなり得る。さらに、図13に示すように、p型伝導性を利用して、無機・有機EL材料への正孔注入電極材料としての応用ができる。透明であるため、発光した光は電極材料に遮られることなく外部に取り出すことができる。

【0046】発光・蛍光材料

本物質は直接遷移型の半導体であるため、物質中で電子と正孔の再結合による発光効率が高い。フォトルミネッセンスでは、光励起により発光する。エレクトロルミネッセンスでは、電流注入により発光する。電子注入によるカソードルミネッセンスでは、注入された電子と物質中の正孔が結合して発光する。本物質を、図14のようにカソードルミネッセンス材料として用いると、本物質が高濃度の正孔と高い伝導性を持ち合わせるため、チャージアップ現象が防げ、安定した発光が得られる。また、蛍光体として有名であるMn添加ZnSのように、本物質に遷移金属や希土類金属イオンなどの発光中心を添加すると、光や電子による励起で強く発光し、高効率の発光体として応用可能である。

【0047】透明半導体デバイス材料

本物質は、透明p型半導体であるため、 In_2O_3 、 Sn 、 SnO_2 、 Sb 、 ZnO 、 Al などの既存の数多くの透明n型半導体と組み合わせ、透明半導体素子として応用可能である。透明ダイオード、透明トランジスタをはじめとする基本的な電気素子として利用されるだけでなく、それらの組み合わせにより透明回路を作製でき、窓ガラスや壁などにおいてそれらの存在に気づかないような形で使用できる。

【0048】透明半導体デバイスの特徴は、従来の半導体デバイスと比較して透明性という特徴を持っている。したがって、図15に示すように、発光ダイオードとして利用すれば紫外・青色発光ダイオードとして応用できる。また、光検出素子として用いれば紫外・青色光検出素子として応用できる。

【0049】さらに、紫外線や青色光に応答し、透明太陽電池としても利用可能である。これらの応用は、単独素子として用いるだけでなく、透明性の利点を生かして従来の半導体デバイスとの組み合わせでも利用できる。

たとえば、太陽電池では、図16に示すように、従来の太陽電池の上部に透明太陽電池を重ねることで二重に発電し、太陽電池の効率を上げることが可能である。

【0050】光触媒材料

本物質は、光触媒活性であるため、水だけでなく低級アルコールなどの低分子の合成・分解反応の触媒として用いることができる。図17に示すように、本物質を粉末や薄膜の形状に作製し、光照射下で対象分子と接触すると反応を促進することができる。

10 【0051】非線形光学材料

本物質は、室温において吸収端付近でエキシトン吸収を示すため、非線形光学材料として応用可能である。したがって、図18に示すように、薄膜やガラス母体に分散させた微結晶に光を透過させると吸収の飽和に伴い非線形光学特性が観察される。光スイッチや光メモリデバイスなどに応用できる。

【0052】なお、本発明は上述の実施の形態に限らず本発明の要旨を逸脱することなくその他種々の構成を取り得ることはもちろんである。

20 【0053】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例について説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではないことはもちろんである。

【0054】まず、本発明の半導体の合成方法について説明する。酸化ランタン、硫化ランタン、硫化銅(Ⅰ)をそれぞれモル比で2:1:3を取り、乳鉢などで乾式混合する。この後にこの混合物を石英管中に真空封入し、800度で焼成することにより当物質を得る。なお、焼成温度は、800度に限定されるわけではなく、800から1000度の範囲を採用することができる。

【0055】また、焼成の際に真空封入したのはつぎの理由による。すなわち、硫化物などを高温にすると、硫黄が気体になって大気中に逃げてしまい、当初予定していた化学組成からずれてしまう。これを防ぐために、化学的に安定な石英管中にサンプルを入れ、真空に引いた状態で、石英管の先を加熱して封じる。そうすると、サンプルは完全に石英管中に封じられ、硫黄などが大気中に逃げるといったことがなくなる。

【0056】電気伝導性制御のためには、原料混合の際にMg、Ca、Sr、Ba原料を酸化物または硫化物の形で添加・混合して無添加の場合と同一条件で焼成し、添加サンプルを得る。

【0057】本発明の半導体は $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CuOS}$ となる。ただし、AはMg、Ca、Sr、およびBaからなる群から選択される1種以上の元素である。xは0~0.1の範囲にある。

【0058】当物質(粉末)のX線回折パターンを測定すると図7の通りになり、単相であることが確認された。

50 【0059】つぎに、得られた粉末を成形し、真空炉中

で800度で焼結する。なお、焼結温度はこの800度に限定されるわけではなく、800から1000度の範囲を採用することができる。

【0060】得られた焼結体をターゲットに用いて、RFスパッタリング法により薄膜の作製を行った。薄膜は、Ar/H₂S雰囲気下、400度で石英ガラス基板図7製した。得られた薄膜は非晶質であったため、真空封入下で800度2時間アニール処理を行った。ここで、薄膜の膜厚は100~200nmである。

【0061】アニール後の薄膜は、図7に示すように、粉末の場合と同様なX線回折パターンを示し、単相であった。以上の作製条件は図8に示すとおりである。なお、薄膜の膜厚は、この100~200nmの範囲に限定されるものではない。膜厚が100~1000nmの範囲であっても、同様なX線回折パターンを有する薄膜を得ることができる。

【0062】電気伝導性

得られた物質の電気伝導率の温度変化を図9に示す。無添加のサンプルもSrを添加したサンプルも半導体的な電気伝導性を示した。Srを添加したサンプルは、無添加のサンプルよりも室温付近で電気伝導率が約1桁の増加していた。また、低温で温度変化を示さず一定の値を示すようになり、縮退半導体的な振る舞いを示している。一方、ゼーベック測定では、両サンプルとも正のゼーベック係数が見積もられ、この物質の電気伝導性がp型であることを確認した。これらにより、物質のp型電気伝導性が確認され、また添加物により電気伝導性を制御できることがわかった。

【0063】透明性

RFスパッタリング法で作製した薄膜の光透過率スペクトルを図10に示す。添加物の有無に関わらず、可視領域から近赤外領域において70%程度の透過率を示し、透明であることが確認された。さらに、吸収端である400nm弱の透過率の急激な減少より、エネルギーギャップが3eV以上であると見積もられた。

【0064】発光特性

YAGレーザー4倍波(266nm)の光励起により観察される蛍光特性を図11に示す。2つのピークが観察され、一つは吸収端(約400nm)付近に現れる比較的鋭いピークで、もう一つは500nmに現れるブロードなピークである。前者は、バンド間の直接遷移による発光もしくは浅いドナーとアクセプター間遷移による発光と考えられ、後者は何らかの不純物に由来する発光と考えられる。第一原理計算の一つであるFLAPW法によりバンド計算を行うと、この物質が直接遷移型の電子構造を持っていることが明らかになった。実験的に観察された直接遷移に関係する発光が理論的にも裏付けられ、発光材料として応用可能なことが見出された。

【0065】光触媒活性

石英ガラスセル中に本物質の粉末500mgを水200

gと混合し、攪拌子で攪拌した状態で、キセノンランプを5時間照射した。セル中に発生した気体の気体種をガスクロマトグラフィーで調べた結果、酸素と水素が検出され、本物質が光触媒として作用することがわかった。なお、酸素と水素の発生量は合計で10~20μmol/hであった。

【0066】次に、本発明の具体的な第2の実施例について説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではないことはもちろんである。まず、LaCuOSの半導体の合成方法について説明する。酸化ランタン、硫化ランタン、硫化銅(I)をそれぞれモル比で2:1:3とり、乳鉢などで乾式混合する。この後に石英管中に真空封入し、800度で焼成することによりLaCuOSを得る。

【0067】次に、LaCuOS_{1-y}Se_yの半導体の合成方法について説明する。金属ランタン粉とセレン粉を組成がLa₂Se₃となるように2:3のモル比で乾式混合する。その粉末を石英管中に真空封入し、400度で焼成することにより、セレン化ランタン前駆体を得る。セレン化ランタン前駆体、酸化ランタン、金属銅、セレンをそれぞれモル比で1:2:6:3とり、乾式混合する。この後に石英管中に真空封入し、400度で仮焼する。再度乾式混合・真空封入し、600度で焼成することによりLaCuOS_{1-y}Se_yを得る。

【0068】最後に、LaCuOS_{1-y}Se_yの半導体の合成方法について説明する。上記の方法で得られたLaCuOSとLaCuOS_{1-y}Se_yを1-y:y(yは0から1)のモル比で乾式混合し、石英管中に真空封入する。その石英管を600度で焼成することによりLaCuOS_{1-y}Se_yを得る。なお、焼成温度は600度に限定されるわけではなく、600から800度の範囲を採用することができる。

【0069】また、焼成の際に真空封入したのは、次の理由による。すなわち、硫化物やセレン化物などを高温にすると、硫黄やセレンが気体になって大気中に逃げてしまい、当初予定していた化学組成からずれてしまう。これを防ぐために、化学的に安定な石英管中にサンプルを入れ、真空に引いた状態で、石英管の先を加熱して封じる。そうするとサンプルは完全に石英管中に封じられ、硫黄やセレンが大気中に逃げることがなくなる。

【0070】電気伝導性制御のためには、原料混合の際にMg, Ca, Sr, Ba, Zr, Hf原料を硫化物または硫化物の形で添加・混合して無添加の場合と同一条件で焼成し、添加サンプルを得る。

【0071】本発明の半導体は、La_{1-x}A_xCuOS_{1-y}Se_yとなる。ただし、AはMg, Ca, Sr, Ba, Zr, およびHfからなる群から選択される1種類以上の元素である。xは0~0.1, yは0~1の範囲にある。

【0072】結晶構造

$\text{LaCuOS}_{1-y}\text{Se}_y$ の結晶構造は図12に示したような層状構造をしており、正方晶系に属す。図19に代表的な y の場合の粉末XRDパターンを示す。 $\text{LaCuOS}_{1-y}\text{Se}_y$ は任意の y において同一の結晶構造をとる完全固溶体であり、図20のように、格子定数(a 軸と c 軸)が連続的に変化することが確認できた。

【0073】電気伝導性

得られたいずれの物質も、室温において抵抗計で数 $k\Omega$ 程度の抵抗をもつ電気伝導体であることが確認できた。一方、ゼーベック測定では、いずれも正のゼーベック係数が見積もられ、この物質の伝導性が p 型であることを確認した。これらにより、物質の p 型伝導性が確認された。また、添加物により伝導性を制御できることも確かめている。

【0074】透明性

粉末の $\text{LaCuOS}_{1-y}\text{Se}_y$ に対して、透明性を拡散反射で評価した。図21に示す拡散反射スペクトルにおいて、その強度が急激に減少する部分がエネルギーギャップに対応する。 y を0から1に変化するにつれ、エネルギーギャップが約3.1eVから2.8eVまで連続的に変化していることがわかった。これにより、これらの物質の薄膜では、透明であることが確認された。

【0075】発光特性

YAGレーザー4倍波(266nm)の光励起により観察される $\text{LaCuOS}_{1-y}\text{Se}_y$ の蛍光スペクトルを図21に拡散反射スペクトルと重ねて示す。各 y において、拡散反射スペクトル強度が激減する吸収端付近で、バンド間遷移もしくはエキシトンに由来する鋭い発光が観察された。

【0076】非線形光学特性

本物質は、図22に示すように、室温において吸収端付近でエキシトン吸収を示している。すなわち、吸収端において、矢印で示すとおりエキシトンの吸収が観察される。エキシトン吸収は、その振動子強度が非常に大きいため、その吸収は、薄膜や微結晶などの微小試料においても十分観察される。したがって、高強度光照射下の微小試料に対して非線形光学特性が期待でき、このため、本物質は非線形光学材料として応用可能である。

【0077】

【発明の効果】本発明は、以下に記載されるような効果を奏する。 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CuOS}$ (ただし、 A は Mg 、 Ca 、 Sr 、および Ba からなる群から選択される1種類以上の元素である。 x は0~0.1の範囲にある。)からなる半導体の作製は、全く新規な透明 p 型電気伝導性半導体を提供することができる。この透明 p 型電気伝導性半導体は、液晶パネルディスプレイ用の透明電極や、有機・無機EL材料への正孔注入用の透明電極などに応用できる。また、カソードルミネッセンス材料用の発光体や、透明 p 型電気伝導性半導体に発光中心物質を添加

した蛍光体などに応用できる。また、透明 p 型電気伝導性半導体と透明 n 型半導体を組み合わせた透明半導体素子からなる透明半導体デバイス、具体的には透明 p 型電気伝導性半導体と透明 n 型半導体を組み合わせた透明ダイオードからなる透明半導体デバイス、透明 p 型電気伝導性半導体と透明 n 型半導体を組み合わせた透明トランジスタからなる透明半導体デバイス、透明 p 型電気伝導性半導体と透明 n 型半導体を組み合わせた発光ダイオードからなる透明半導体デバイス、透明 p 型電気伝導性半導体と透明 n 型半導体を組み合わせた光検出素子からなる透明半導体デバイス、透明 p 型電気伝導性半導体と透明 n 型半導体を組み合わせた透明太陽電池からなる透明半導体デバイス、透明 p 型電気伝導性半導体と透明 n 型半導体を組み合わせた透明太陽電池であって、他の太陽電池の上に重ねられる透明半導体デバイスなどに応用できる。また、透明 p 型電気伝導性半導体は光触媒などに応用できる。

【0078】 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CuOS}_{1-y}\text{Se}_y$ (ただし、 A は Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zr 、および Hf からなる群から選択される1種類以上の元素である。 x は0~0.1、 y は0~1の範囲にある。)からなる半導体の作製は、全く新規な透明 p 型電気伝導性半導体を提供することができる。この透明 p 型電気伝導性半導体は、液晶パネルディスプレイ用の透明電極や、有機・無機EL材料への正孔注入用の透明電極などに応用できる。また、フォトルミネッセンス、エレクトロルミネッセンス、およびカソードルミネッセンス材料用の発光体や、透明 p 型電気伝導性半導体に発光中心物質を添加した蛍光体などに応用できる。また、透明 p 型伝導性半導体と透明 n 型半導体を組み合わせた透明半導体素子からなる透明半導体デバイス、具体的には透明 p 型電気伝導性半導体と透明 n 型半導体を組み合わせた透明ダイオードからなる透明半導体デバイス、透明 p 型電気伝導性半導体と透明 n 型半導体を組み合わせた透明トランジスタからなる透明半導体デバイス、透明 p 型電気伝導性半導体と透明 n 型半導体を組み合わせた発光ダイオードからなる透明半導体デバイス、透明 p 型電気伝導性半導体と透明 n 型半導体を組み合わせた光検出素子からなる透明半導体デバイス、透明 p 型電気伝導性半導体と透明 n 型半導体を組み合わせた透明太陽電池からなる透明半導体デバイス、透明 p 型電気伝導性半導体と透明 n 型半導体を組み合わせた透明太陽電池であって他の太陽電池の上に重ねられる透明半導体デバイスなどに応用できる。また、透明 p 型電気伝導性半導体は光触媒などに応用できる。さらに、透明 p 型電気伝導性半導体は、非線形光学材料として利用でき、光スイッチ、光メモリデバイスなどに応用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の半導体の一例としての LaCuOS の結晶構造を示す図である。

【図2】本発明の半導体を、無機・有機EL材料への正孔注入材料として応用した例を示す図である。

【図3】本発明の半導体を、電子注入によるカソードルミネッセンス材料として応用した例を示す図である。

【図4】本発明の半導体を、発光ダイオードとして応用した例を示す図である。

【図5】本発明の半導体からなる透明太陽電池を、既存の太陽電池の上部に重ねた例を示す図である。

【図6】本発明の半導体を、光照射の下で対象分子と接触すると反応を促進する光触媒として応用した例を示す図である。

【図7】本発明の半導体の一例としての $\text{LaCuOS}_{1-y}\text{Se}_y$ の薄膜および粉末のX線回折図である。

【図8】本発明の半導体の薄膜を形成する際の、ターゲットマテリアル作製条件、RFスパッタリング製膜条件、およびアニール処理条件を示す図である。

【図9】Sr添加薄膜と無添加薄膜の電気伝導率に対する温度の影響を示す図である。

【図10】Sr添加薄膜と無添加薄膜の光透過率に対する波長の影響を示す図である。

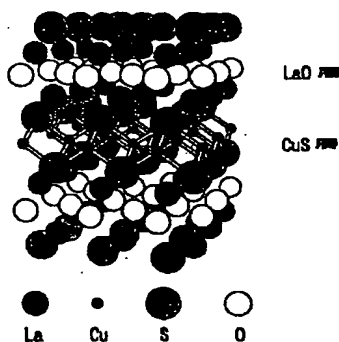
【図11】本発明の半導体における、YAGレーザー倍波(266nm)の光励起により観察される蛍光特性を示す図である。

【図12】本発明の半導体の一例としての $\text{LaCuOS}_{1-y}\text{Se}_y$ の結晶構造を示す図である。

【図13】本発明の半導体を、無機・有機EL材料への正孔注入材料として応用した例を示す図である。

【図14】本発明の半導体を、電子注入によるカソードルミネッセンス材料として応用した例を示す図である。*

【図1】



*【図15】本発明の半導体を、発光ダイオードとして応用した例を示す図である。

【図16】本発明の半導体からなる透明太陽電池を、既存の太陽電池の上部に重ねた例を示す図である。

【図17】本発明の半導体を、光照射の下で対象分子と接触すると反応を促進する光触媒として応用した例を示す図である。

【図18】本発明の半導体を、薄膜や微粒子の形状で、非線形光学材料として応用した例を示す図である。

10 【図19】本発明の半導体の一例としての $\text{LaCuOS}_{1-y}\text{Se}_y$ ($y=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 粉末のX線回折図である。

【図20】本発明の半導体の一例としての $\text{LaCuOS}_{1-y}\text{Se}_y$ ($y=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 粉末の y に対する格子定数の変化を示す図である。

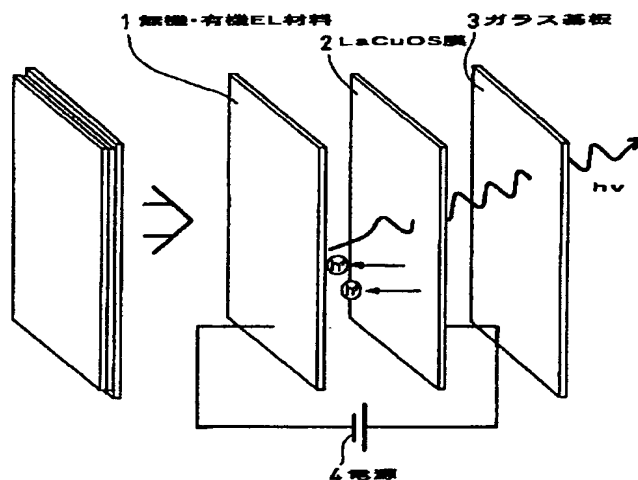
【図21】本発明の半導体の一例としての $\text{LaCuOS}_{1-y}\text{Se}_y$ ($y=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) の拡散反射スペクトルと発光スペクトルを示す図である。

20 【図22】本発明の半導体の一例としての $\text{LaCuOS}_{1-y}\text{Se}_y$ ($y=0$) 薄膜の光吸収スペクトルを示す図である。

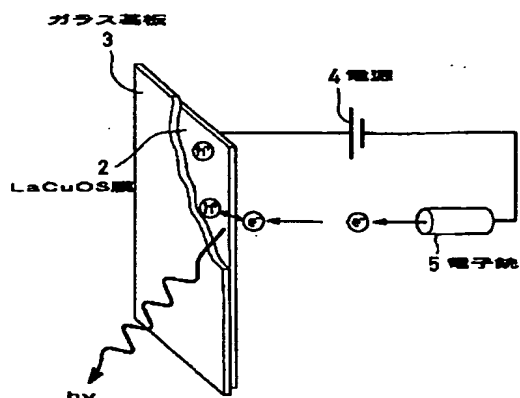
【符号の説明】

1…無機・有機EL材料、2… LaCuOS 膜、3…ガラス基板、4…電源、5…電子銃、6… n 型透明導電体膜、7…既存の太陽電池、8… $\text{LaCuOS}_{1-y}\text{Se}_y$ 膜、9… $\text{LaCuOS}_{1-y}\text{Se}_y$ 微結晶分散ガラス、10…ミラー

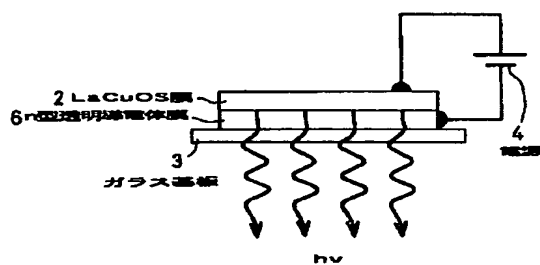
【図2】



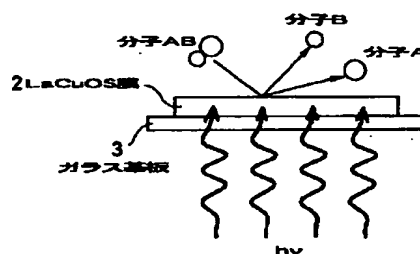
【図3】



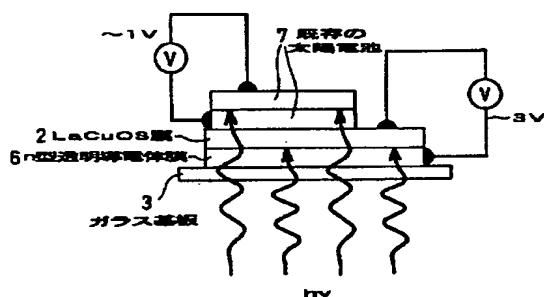
【図4】



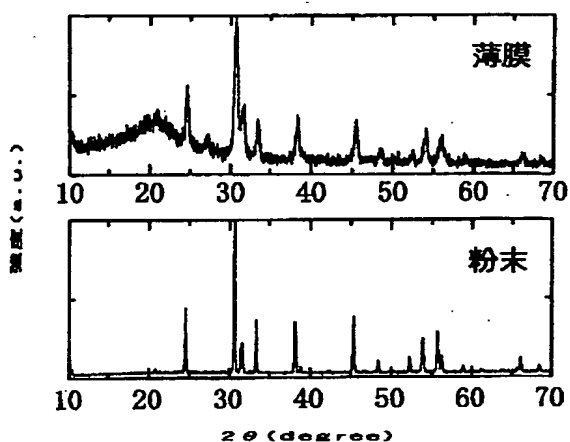
【図6】



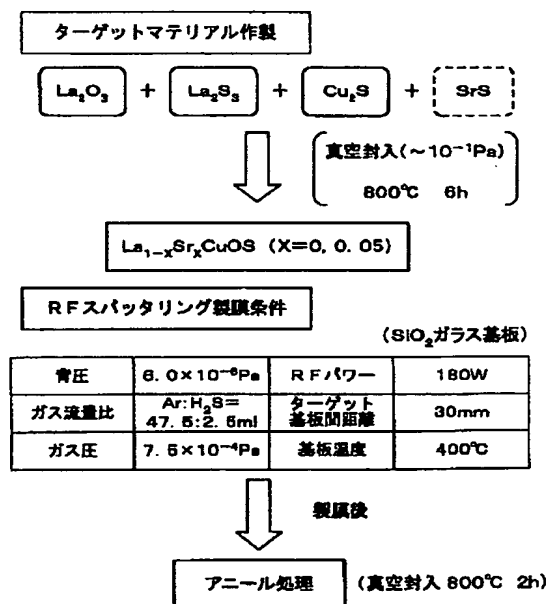
【図5】



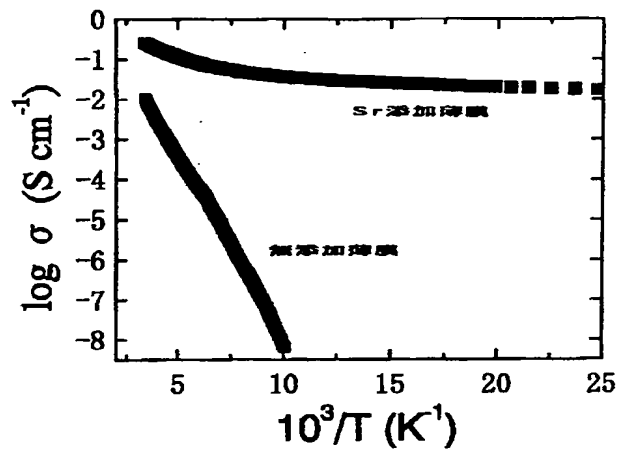
【図7】



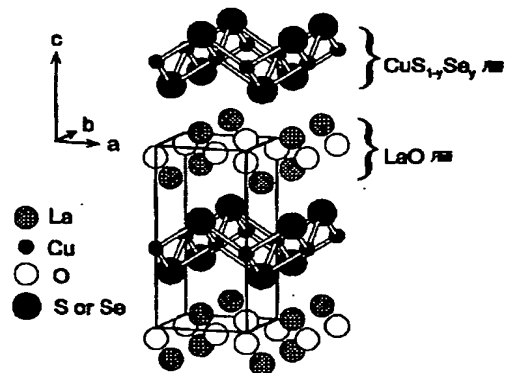
【図8】



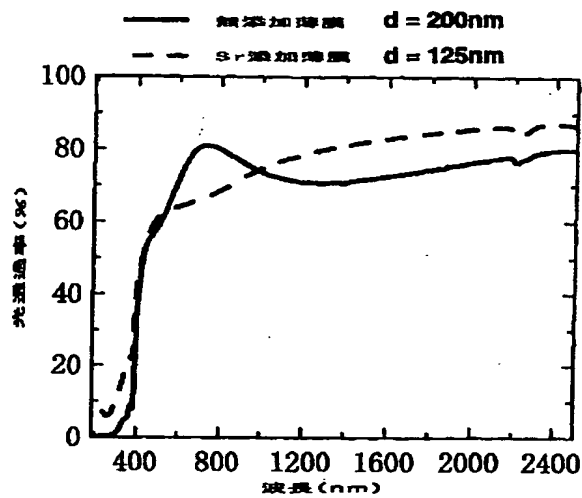
【図9】



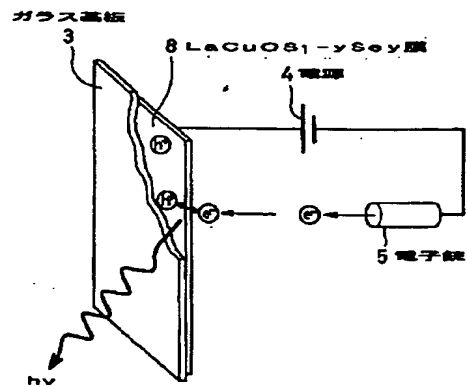
【図12】



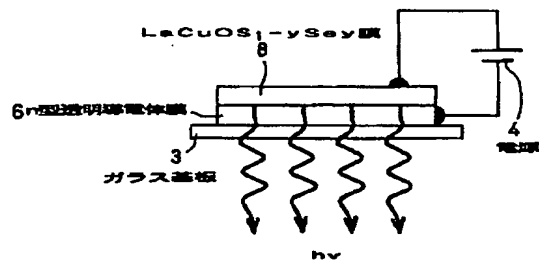
【図10】



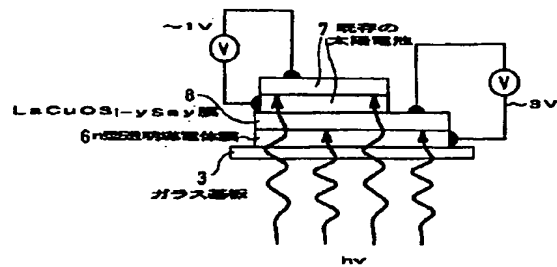
【図14】



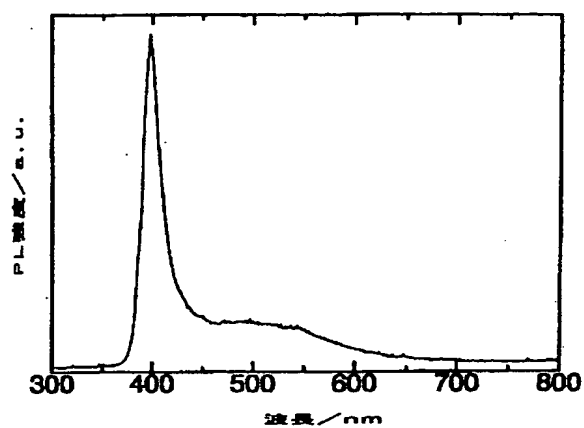
【図15】



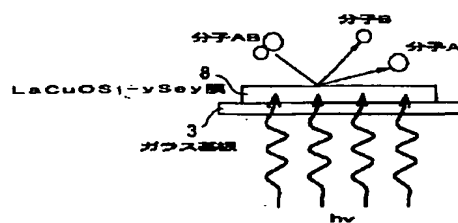
【図16】



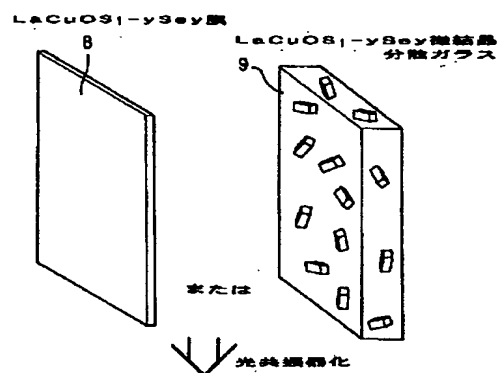
【図11】



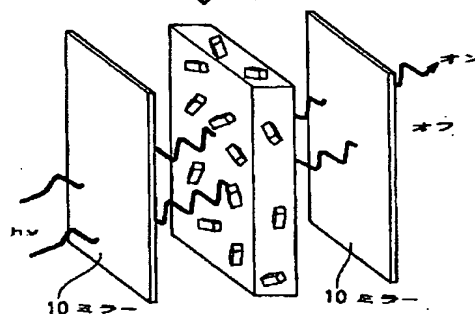
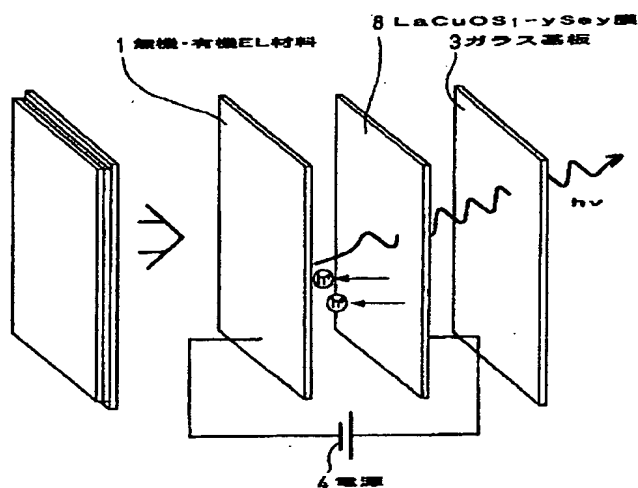
【図17】



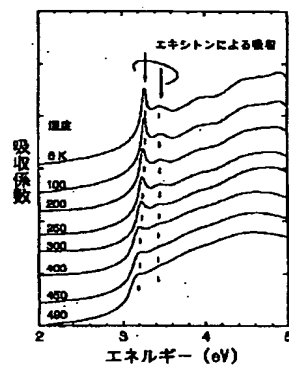
【図18】



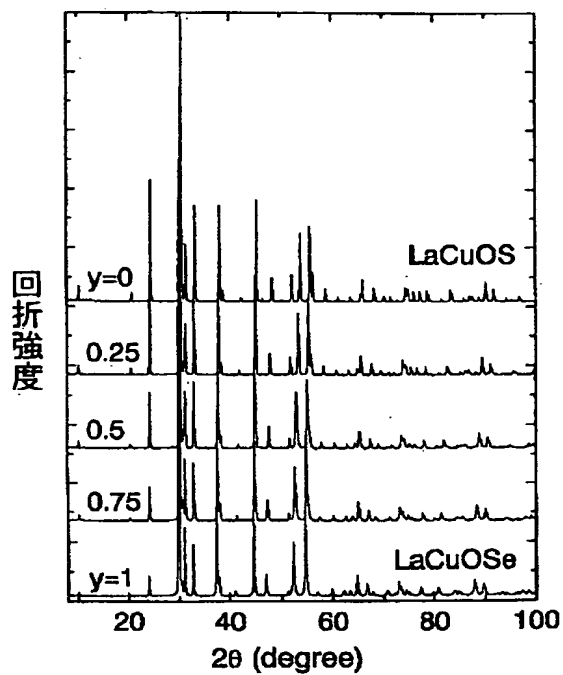
【図13】



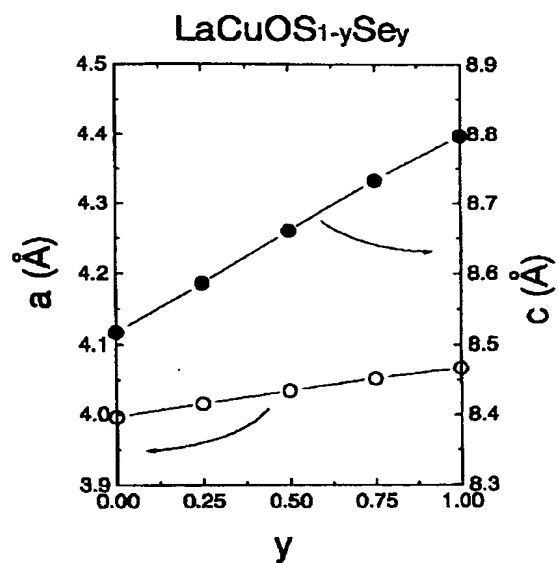
【図22】



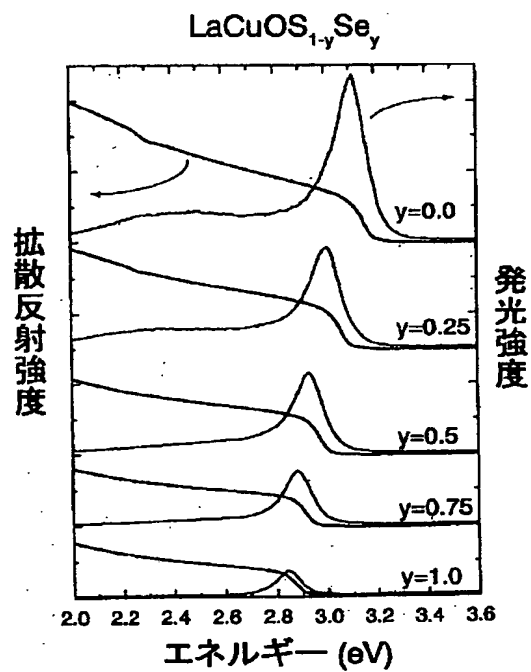
【図19】



【図20】



【図21】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 2 F 1/355	5 0 1	G 0 2 F 1/355	5 0 1
H 0 1 L 21/285	3 0 1	H 0 1 L 21/285	3 0 1 Z
29/43		33/00	A
31/04		H 0 5 B 33/14	Z
31/10			A
33/00		33/28	
H 0 5 B 33/14		H 0 1 L 29/46	Z
		31/04	E
			W
			Y
		31/10	A